

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-254061

(43)Date of publication of application : 05.10.1993

(51)Int.Cl.

B32B 27/00
B05D 3/06
B05D 7/24
B29C 33/68
B32B 3/30
B32B 27/00
// C08F299/08

(21)Application number : 04-055302

(71)Applicant : MITSUBISHI PAPER MILLS LTD

(22)Date of filing : 13.03.1992

(72)Inventor : HARADA JUNJI
KATO TAKAHISA

(54) EMBOSSED RELEASE MATERIAL AND PRODUCTION THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve embossing properties at the time of production and to enhance embossing retention and repeating properties at high temp. at the time of use as a release material by applying uneven embossing processing to the surface of a support and providing a silicone resin layer containing an acryloyl group to the support so as to follow the surface state thereof.

CONSTITUTION: An embossing release material is produced by coating a support with a silicone resin having an acryloyl group, applying embossing processing to the coated support and irradiating the silicone resin layer with ultraviolet rays or electron beam or both of them to cure the same. The coating amount of the silicone resin layer is set to 0.5-50g/m² and the silicone resin is applied using a gravure roll, a transfer roll coater or a bar coater.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-254061

(43) 公開日 平成5年(1993)10月5日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
B 32 B 27/00	101	7344-4F		
B 05 D 3/06		Z 8720-4D		
	7/24	302 Y 8720-4D		
B 29 C 33/68		8927-4F		
B 32 B 3/30		7016-4F		

審査請求 未請求 請求項の数2(全7頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平4-55302	(71) 出願人 三菱製紙株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号
(22) 出願日 平成4年(1992)3月13日	(72) 発明者 原田 純二 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱 製紙株式会社内 (72) 発明者 加藤 隆久 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱 製紙株式会社内

(54) 【発明の名称】 型付け用離型材およびその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 エンボス時の型付け性が良好で、高温繰り返し剥離性、転写光沢の良い離型材を効率よく製造する。

【構成】 型付け用離型材において、支持体に凹凸のエンボス加工が施され、かつ該支持体の凹凸表面に沿った形でアクリロイル基を含有するシリコーン樹脂層が設けられていることを特徴とする型付け用離型材。

【効果】 型付け用離型材作成時に、シリコーン樹脂の自浄作用によりエンボスロールの凹凸が埋まることなく加工でき、長時間均一な柄を型押しできる。得られた型付け用離型材は、アクリロイル基の重合により膜強度が高く、転写面に光沢があり、高温、溶剤におかされず、繰り返し剥離性が良好である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 型付け用離型材において、支持体表面に凹凸のエンボス加工が施され、且つ該支持体の凹凸表面に沿った形でアクリロイル基を含有するシリコーン樹脂層が設けられていることを特徴とする型付け用離型材。

【請求項2】 型付け用離型材の製造方法において、支持体にアクリロイル基を含有するシリコーン樹脂を塗布する工程と、アクリロイル基を含有するシリコーン樹脂を塗布した支持体にエンボス加工する工程と、アクリロイル基を含有するシリコーン樹脂層を、紫外線あるいは電子線、もしくはその両方を照射することにより硬化する工程よりなることを特徴とする型付け用離型材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、キャスト紙、アート紙やコート紙、微塗工紙、上質紙などの紙、あるいはポリエスチル樹脂フィルムを支持体とした離型材に関するものであり、その中でも特に型付け製造用の離型材に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 型付け用の離型材は、上質紙やコート紙などの支持体上に、ポリプロピレン系樹脂、シリコーン系樹脂、アルキド系樹脂からなる離型層が設けられ、合成皮革、カーボンファイバーブレーリグ、床材、マーキングフィルムなどの製造工程において、ウレタンペーストや塩化ビニルソルなどをキャスティングする離型材として使用されている。

【0003】 合成皮革製造用などに用いられる離型材の役割は、ウレタンペーストなどの樹脂溶液が乾燥するまでの保持、および乾燥した樹脂被膜の離型であるが、キャスティングの場合は、離型材の表面形状が転写されるため、型付けの役目も兼ねる。離型材に必要な特性としては、樹脂溶液を支持体に染み込まないバリヤー性、乾燥後は容易に樹脂被膜を剥せる離型性、乾燥時における耐熱性、離型材は繰り返し使用されることが多いので、適度な引っ張り強度、引き裂き強度、カールバランス、支持体表面が割れないための柔軟性、耐スクラッチ性などである。

【0004】 平坦な表面性（エナメルやマットなど）を有する合成皮革などの転写物を製造する場合は、コート紙やキャスト紙を支持体に用い、その上を剥離性樹脂により処理すればよいが、型付けのある転写物を製造する場合は、その型の特に微小部分の再現性、あるいは鋭い凹凸による支持体の割れを防御する目的で、主にそれ自身がある程度の剥離性を有するポリプロピレン樹脂を主成分とするラミネート層が支持体表面に設けられるのが普通である。例えば、合成皮革を構成する樹脂がウレタンペーストである場合には、その乾燥温度はポリプロピレンの融点よりも低いのが普通なので、ポリプロピ

レンのラミネートが多用される。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 このような型付けの離型材を作成する場合には、特公昭64-10626号公報に記述されているように、ポリオレフィン樹脂ラミネート基材は、軟化点を越す場合には使えないといった問題や、ポリオレフィン樹脂ラミネート離型材を繰り返し使用する場合にその型が崩れるという問題、ポリオレフィン樹脂の紙などへの接着性の低さからくるポリオレフィン樹脂層脱離、あるいはこのポリオレフィン樹脂の接着性の低さをカバーするために低密度ポリエチレンなどを混合することによる耐熱性の低下や型保持性の悪化などという問題があった。

【0006】 そのほかの樹脂、たとえば熱硬化性のアルキド樹脂や変性アルキド樹脂、ポリフォスファゼン樹脂などはエンボス加工できないといった問題点や、有機シリコン化合物をコート層に用いた場合には、表面光沢に欠け、かつ数度の使用でコート層が脱落するといった問題点を有するものであった。

【0007】 特公昭64-10626号公報によると電離放射線硬化膜をコート層に用いると繰り返し使用しても表面層が脱落したり、表面光沢が低下したりすることなく、塩化ビニルシートの成型を行っても剥離力が充分に低いという事実が報告されている。しかしながら一般の電離放射線硬化膜には、1回目の離型性（剥離力）と2回目の離型性に大きな差があり、繰り返し使用の際の剥離力変動が大きく、実質上2回以上は使えないといった問題があった。即ち、電離放射線硬化膜を形成する、エチレン性不飽和結合を有する化合物、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、メチロールアクリルアミド、メチロールメタクリルアミド、ブトキシメチルアクリルアミド、ブトキシメチルメタクリルアミド等の単官能モノマー、エチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールアクリレート、1、6-ヘキサンジオールジアクリレート、トリエチレンジグリコールジアクリレート等の2官能モノマー、トリメチロールプロパントリニアクリレート等の3官能モノマー、ウレタンアクリレート、ウレタンアクリレートエポキシアクリレート、エポキシメタクリレート、ポリエーテルアクリレート、ポリエーテルメタクリレート、ポリエスチルアクリレート、ポリエスチルメタクリレート、エチレンアクリルアミド、N、N-（オキシジメチレン）ビスマタクリルアミド不飽和ポリエスチル等の如きオリゴマーやブレボリマー、あるいはこれらの樹脂の混合物、などを電子線照射あるいは紫外線照射して硬化した場合、樹脂表面に吸着

した酸素の影響と思われるが、極表面に薄く不完全硬化層が残る。この不完全硬化層は、それ自体では液状、あるいはパインダー能力の弱いものであるから、塩化ビニルシートをその上に形成し、剥離した場合に完全硬化した層から容易に剥離する。このため、1回目の剥離力は非常に小さくなり、表面光沢の低下もなく、樹脂の脱落も無いように見えるが、2回目の使用時には不完全硬化層がないため塩化ビニルシートとの剥離が極端に重くなるものであった。この傾向はウレタンベーストを用いた場合にも同じである。

【0008】さらに、このような電離放射線硬化層を用いる場合の問題は、その製造過程において安定生産性に欠けるという点にある。即ち、電離放射線硬化層を形成する樹脂が液体であれ、固体であれ、エンボス時に加熱あるいは加圧により形状変化できる状態でなければエンボス加工できない。このため、常温ではエンボスロールに付着しない樹脂でもエンボス加工時にはエンボスロールに微量ながら付着する。一般の電離放射線硬化膜を形成するような樹脂は、次第に熱硬化するものであり、特に熱エンボスの場合、エンボスロールの凹凸表面で次第に硬化膜を形成する。このことはエンボス加工された離型材の凹凸が、離型材を製造していくにつれて段々と浅くなることを意味し、浅くなったエンボスロールより製造した離型材は、結果として製造する合成皮革などの柄がぼやけた状態になるという致命的な問題があった。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記のような問題点を解決する手段を鋭意研究した結果、以下のような発明を見いだすに至った。即ち、本発明の型付け用離型材は、支持体表面に凹凸のエンボス加工が施され、且つ該支持体の凹凸表面に沿った形でアクリロイル基を含有するシリコーン樹脂層が設けられていることを特徴とする型付け用離型材であり、その製造方法において、支持体にアクリロイル基を含有するシリコーン樹脂を塗布する工程と、アクリロイル基を含有するシリコーン樹脂を塗布した支持体にエンボス加工する工程と、アクリロイル基を含有するシリコーン樹脂層を、紫外線あるいは電子線、もしくはその両方を照射することにより硬化することにより型付け用離型材を製造するものである。

【0010】以下、本発明を詳細に説明する。本発明に用いられるシリコーン樹脂は、アクリロイル基を含有するシリコーン樹脂であることが必須条件で、一般的なシリコーン樹脂（主にポリジメチルシロキサンあるいはポリジアルキルシロキサン）の分子主鎖の末端あるいは側鎖にアクリロイル基を導入した樹脂またはその誘導体である。商品名ではFM0711、FM0721、FM0725、PS583（以上、チッソ（株））、KNS-50002、KNS-5100、KNS-5300、KP-600、X-62-7052、X-62-710

0、X-62-7112、X-62-7140、X-62-7144、X-62-7153、X-62-7157、X-62-7158、KNS-5200、KNS-5300、X-62-7166、X-62-7168、X-62-7177、X-62-7180、X-62-7181、X-62-7192、X-62-7200、X-62-7203、X-62-7205、X-62-7931、KM-875、X-62-7296A/B、X-62-7305A/B、X-62-7028A/B、X-62-5039A/B、X-62-5040A/B（以上、信越化学工業（株））、RC149、RC300、RC450、RC802、RC710、RC715、RC720、RC730（以上、ゴールドシミュット社）、EBECRYL350、EBECRYL1360（以上、ダイセルUICB（株））などが挙げられる。

【0011】本発明の、特に紫外線硬化法を用いる場合に用いられる光開始剤としては、ジおよびトリクロロアセトフェノンのようなアセトフェノン類、ベンゾフェノン、ミヒラーケトン、ベンジル、ベンゾイン、ベンゾインアルキルエーテル、ベンジルジメチルケタール、テトラメチルチウラムモノサルファイド、チオキサントン類、アゾ化合物等があり、放射線硬化性樹脂の重合反応のタイプ、安定性、および紫外線照射装置との適性などの観点から選ばれる。光開始剤の使用量は放射線硬化性樹脂に対して通常0.1～5%の範囲である。また、光開始剤にハイドロキノンのような貯蔵安定剤が併用される場合もある。

【0012】アクリロイル基を含有するシリコーン樹脂層の塗布量は、限定されるものではないが、好ましくは0.5～5.0g/m²の範囲内である。塗布量がこの範囲より小さいとエンボス加工の凹凸を覆いきれず剥離が重くなることがあるし、この範囲より多くても剥離性の向上に寄与しないばかりか、電子線照射あるいは紫外線照射の効率が低下することがある。

【0013】本発明のアクリロイル基を含有するシリコーン樹脂層を塗布する方法としては、グラビアロールおよびトランスファロールコーティング、バーコーター、ロールコーティング、エアナイフコーティング、Uコンマコーティング、

AKKUコーティング、スムージングコーティング、マイクログラビアコーティング、エアナイフコーティング、リバースロールコーティング、1本あるいは5本ロールコーティング、ブレードコーティング、ディップコーティング、バーコーター、ロッドコーティング、キスコーティング、ゲートロールコーティング、スクイズコーティング、落下カーテンコーティング、スライドコーティング、ダイコーティングなどいかなるコーティングを用いててもよい。

【0014】本発明のアクリロイル基を含有するシリコーン樹脂層は、電子線照射あるいは紫外線照射により硬化することができる。シリコーン樹脂層は反応触媒を加

えて加熱重合により硬化することも可能であるが、加熱時にシリコーン樹脂層の熱流れに注意しなければならず、シャープで微細な凹凸を得るのは難しい。電子線の照射方式としては、スキャニング方式、プロードビーム方式、カーテンビーム方式、イオンプラズマ方式等が採用され、電子線を照射する加速電圧は、100～300KV程度が適当である。 γ 線を用いても電子線照射と同様な処理を行うことができるが、一般に線量密度が低く、製造方法としては好ましくない。また、紫外線照射を使用する場合には、光開始剤、必要に応じて増感剤を配合して用いることができる。紫外線を用いる場合の光源としては、例えば、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、キセノンランプ、タンクステンランプ等が好適に使用される。

【0015】なお、電子線照射に際しては、酸素濃度が高いとオゾン発生の危険性を伴うことと、アクリロイル基を含有するシリコーン樹脂層の硬化を阻害することがあるため、空素、ヘリウム、二酸化炭素等の不活性ガスによる置換を行い、酸素濃度を600ppm以下、好ましくは400ppm以下に抑制した雰囲気中で照射することが好ましい。

【0016】本発明において、型付け用離型材の高温繰り返し使用時に剥離性が保持されるのは、剥離層に含まれるアクリロイル基を含有するシリコーン樹脂層の影響である。特に、アクリロイル基を含有するシリコーン樹脂は、溶剤を含まずに用いることが可能で、紫外線照射あるいは電子線照射により硬化した場合に、一般的な熱硬化シリコーン樹脂、溶剤除去型のシリコーン樹脂、エマルジョン型のシリコーン樹脂にくらべ、重合収縮が小さく、したがって表面が平滑なまま硬化する。このため、得られるシリコーン樹脂層表面が平滑であり、高い光沢を有するばかりでなく、この光沢の高さは合成皮革などの転写面においても現われる。さらに、溶剤を含まずに塗布、硬化を行うためシリコーン鎖が伸びきった状態をとらないためか、あるいはアクリロイル基が3次元的に架橋するためか判らないが、繰り返し使用した場合において、剥離力がほとんど変化しない。また、アクリロイル基の3次元的な重合が大きく寄与するものと思われるが、合成皮革などの作成時に高温で溶剤を用いて繰り返し使用しても流動性、軟化性、溶解性が小さく、すなわちエンボス加工した型が崩れない。さらに、おそらく紫外線照射あるいは電子線照射において、支持体表面とシリコーン樹脂層の間に化学的な結合が出来ることによると思われるが、得られた離型材を繰り返し使用しても、シリコーン樹脂層が脱落することがない。このため、離型材として、支持体が劣化するまで使用することが出来る。

【0017】また、アクリロイル基を含有するシリコーン樹脂は、型付け用離型材の製造時、すなわちエンボス加工時にエンボスロールに付着することはあるが、硬化

する前のアクリロイル基を含有するシリコーン樹脂の高い延展性、剥離性から自浄作用があり、次々に支持体側に移り、エンボスロールの凹凸を埋めることができない。このため、エンボス加工時にエンボスの凹凸が変化することがなく、均一な深さの柄を型押しすることができ、柄がぼやけることがない。

【0018】本発明において、アクリロイル基を含有するシリコーン樹脂層と支持体の接着性と濡れ性を良くするために、支持体表面にコロナ処理等の表面処理を行なっても、サブコート等の表面処理を行なってもよい。また、本発明の離型材の裏面には、カール防止、帶電防止、あるいは剥離層などのバックコート層を設けることが出来、バックコート層には帶電防止剤、親水性ペイント、ラテックス、硬膜剤、顔料、界面活性剤、粘着剤等を適宜組み合わせて含有することができる。

【0019】型付け加工（エンボス加工）に関しては、一般的のマッチトスチールエンボス、スチール／スチールエンボス、ペーパー／スチールエンボス、ゴム／スチールエンボス、平版スチールエンボス、高圧エンボス、熱エンボスなどいかなる型付け方法を用いても差し支えない。

【0020】本発明に用いられる支持体としては、普通紙原紙の他、型紙、グラシン紙、上質紙、アート紙、コート紙、キャスト紙等のコーティッド紙や合成樹脂フィルム、合成紙、金属箔と紙との貼り合わせ品などが使用されるが、針葉樹パルプ、広葉樹パルプ、針葉樹広葉樹混合パルプの木材パルプを主成分とする天然パルプ紙が有利に用いられる。原紙の厚みに関しては、特に制限はないが、平滑なものが好ましく、その坪量は30～300g/m²が好ましい。

【0021】本発明の方法において、有利に用いられる天然パルプを主成分とする原紙には、各種高分子化合物、添加剤を含有せしめることができる。たとえば、デンプン、デンプン誘導体（カチオン化デンプン、リン酸エステル化デンプン、酸化デンプン等）、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール誘導体（完全ケン化、部分ケン化、カルボキシ変性、カチオン変性、その他の各種変性ポリビニルアルコール）、ゼラチン（アルカリ処理、酸処理、各種変性ゼラチン）等の乾燥紙力増強剤、スターガムやアルギン酸誘導体などの天然高分子多糖類、高級脂肪酸金属塩、ロジン誘導体、ジアルキルケトン、アルケニルまたはアルキルコハク酸無水物、エポキシ化高級脂肪酸アミド、有機フルオロ化合物、ジアルキルケンダイマー乳化物等のサイズ剤、ポリアミドポリアミンエピクロロヒドリン樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、エポキシ化ポリアミド樹脂等の湿潤紙力増強剤、安定剤、顔料、染料、酸化防止剤、蛍光増白剤、各種ラテックス、無機電解質（塩化ナトリウム、硫酸ナトリウム、リン酸ナトリウム、塩化カルシウム、塩化リチウム、塩化マグネシウム、硫酸マグ

7
ネシウム、塩化バリウム等)、pH調整剤、硫酸バンドや塩化アルミ等の定着剤、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、クレー等の填料、有機導電剤等の添加剤を適宜組み合わせて含有せしめることができる。これらの含有物は、抄紙段階においてバルブスラリー中に分散させてよいし、抄紙後タブサイズにおいて添加させてもよく、また各種コーテーで溶液を塗布してもよい。

【0022】

【作用】本発明の型付け用離型材においては、型付け用離型材の使用時において、シリコーン樹脂層に含まれるアクリロイル基が3次元的に架橋するため、繰り返し使用の場合に剥離力がほとんど変化せず、且つシリコーン樹脂層が脱落することもなく、高温繰り返し使用における型付け時に良好な剥離性、型付け性が保持される。特に、アクリロイル基を含有するシリコーン樹脂は、重合収縮が小さく、表面が平滑なまま硬化し、光沢感のある転写面を与える。型付け用離型材の製造工程において、アクリロイル基を含有するシリコーン樹脂は、エンボスロールに付着してもシリコーン樹脂の高い延展性、剥離性から自浄作用があり、エンボスロールの凹凸を埋めることなく、均一な深さの柄を型押しすることができ、型保持性が高く、製造安定性が良い。

【0023】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳しく説明するが、本発明の内容は実施例に限られるものではない。

【0024】実施例1

離型材用の支持体として、坪量100g/m²のクレイコートした原紙(三菱製紙製、工程紙原紙)を使用した。この支持体の上に、アクリロイル基を含有するシリコーン樹脂(信越化学工業製、商品名X-62-7200)をマルチロールコーテーで4g/m²で塗布した。ついで、このシリコーン樹脂を塗布した支持体にメタル/ペーパーエンボスロールにより80℃の熱エンボス加工を施し、窒素雰囲気(酸素濃度200ppm)中で、200kVの加速電圧で、吸収線量が3Mradとなるように電子線照射(エレクトロンカーテン、ESI社製)を行ってアクリロイル基を含有するシリコーン樹脂を硬化させ、型付け用離型材を得た。

【0025】実施例2

剥離材用の支持体として、コロナ処理を施したPETフィルム(厚み80μm、ダイアホイル製)を用いた。アクリロイル基を含有するシリコーン樹脂(ゴールドシュミット社製、商品名RC720)をマルチロールコーテーで4g/m²で塗布した。ついで、このシリコーン樹脂を塗布した支持体にメタル/ペーパーエンボスロールにより130℃の熱エンボス加工を施し、窒素雰囲気(酸素濃度200ppm)中で、200kVの加速電圧で、吸収線量が3Mradとなるように電子線照射(エレクトロンカーテン、ESI社製)を行ってアクリロイル基を含有するシリコーン樹脂を硬化させ、型付け用離型材

を得た。

【0026】実施例3

離型材用の支持体として、実施例1と同様な工程紙原紙を使用した。光開始剤(樹脂に対し2重量%のチバガイギー社製イルガキュア905)を混合したアクリロイル基を含有するシリコーン樹脂(信越化学工業製、商品名KNS5300)を8g/m²で塗布し、メタル/ペーパーエンボスロールにより80℃の熱エンボス加工を施し、120w/cmの高圧水銀紫外線照射ランプ2灯を用いて硬化して型付け用離型材を得た。

【0027】実施例4

離型材用の支持体として、実施例1と同様な工程紙原紙を使用した。光開始剤(樹脂に対し2重量%のチバガイギー社製イルガキュア905)を混合したアクリロイル基を含有するシリコーン樹脂(信越化学工業製、商品名KNS5300)を8g/m²で塗布し、メタル/ペーパーエンボスロールにより80℃の熱エンボス加工を施し、120w/cmの高圧水銀紫外線照射ランプ1灯を用いて部分硬化し、次に200kVの加速電圧で、吸収線量が3Mradとなるように電子線照射(エレクトロンカーテン、ESI社製)を行ってアクリロイル基を含有するシリコーン樹脂を硬化させ、型付け用離型材を得た。

【0028】比較例1

離型材用の支持体紙として、実施例1と同様な坪量100g/m²のクレイコートした紙を使用した。次に示す樹脂組成物をロールコーテーで15g/m²の塗布量で塗布した。

【樹脂組成物】エポキシアクリレート(昭和高分子製、リポキシUR-90)100重量部、トリメチロールブロバントリアクリレート10重量部、ベンゾイルメチルエーテル3重量部、メチルエチルケトン250重量部。塗布後、メチルエチルケトンを蒸発させ、60℃に加温したエンボスロールによりエンボス加工を行い、4kWの紫外線照射装置により硬化させ、型付け用離型材を得た。

【0029】比較例2

実施例1の樹脂組成物からベンゾイルメチルエーテルを除いたものを、同様に塗布、メチルエチルケトンを蒸発させた後、同様にエンボス加工を行い、電子線照射装置(エレクトロンカーテン、ESI社製)により5Mradの電子線を照射して硬化させ、型付け用離型材を得た。

【0030】比較例3

離型材用の支持体紙として、実施例1と同様な原紙を使用した。シリコーン樹脂として、アクリロイル基を含有しない付加反応型シリコーン樹脂(東芝シリコーン製、商品名XS56-707)をマルチロールコーテーで固形分4g/m²で塗布した。溶媒を除去した後、80℃の熱エンボス加工を施し、150℃の熱乾燥炉でシリコーン樹脂を硬化し、型付け用離型材を得た。

【0031】以上実施例1~4、および比較例1~3で

得られた離型材について以下に示す試験を行った。その結果を表1に示す。

【0032】 [型保持性、製造安定性] 各実施例、比較例の製造条件において、500mの製造試験を行い、製造初期（サンプル1と称す）と、製造終了時（サンプル2と称す）の型付け用離型材をサンプルとして使用した。各サンプルについて、同じ柄部分の2cm四方をX方向500点サンプリング、Y方向500線サンプリングの条件で3次元粗さ測定器により解析し、中心面平均粗さSRa、十点平均粗さSRz、最大高さSRma、最大谷高さSRvを求めた。サンプル1に対するサンプル2の3次元表面粗さのパラメータに対する比率（%）を求めた。型保持性としてはこの4つのパラメーターの比率の平均値をもって表わした。この数値が高いほど型保持性、製造安定性が良好である。

【0033】 [初期剥離力] 各サンプルに、下記の樹脂組成物としてポリ塩化ビニル（ペーストレジン）100重量部、ジオクチルフタレート60重量部、発泡剤（アソジカーボンアミド）3重量部、酸化防止剤（共同薬品社製、KF-80A-8）3重量部、炭酸カルシウム10重量部の混合物を20g/m²の厚さで塗布した。塗布後、210℃の温度で2分間加熱硬化した。剥離力は15mm幅の試験片の発泡ポリ塩化ビニルシートと型*は

*付け用離型材の剥離強度で表わした。

【0034】 [2次剥離力] 初期剥離力に用いた各サンプルに、再度同様の樹脂組成物を同様に塗布、加熱乾燥した。剥離強度も同様に測定した。

【0035】 [繰り返し剥離力] 初期剥離力に用いた各サンプルに、同じポリ塩化ビニルシートを作成する操作を5回繰り返し、5回目の剥離強度を測定した。

【0036】 [層強度] 初期剥離力の試験を終えた各サンプルと、繰り返し剥離力の試験を終えた各サンプルを比較し、表面層の脱落の程度を目視で判定し層強度として表わした。全く剥離のないものを優、許容できる範囲の剥離を並、許容できない範囲の剥離を劣と判定した。

【0037】 [光沢] 初期剥離力の試験により得られたポリ塩化ビニルシートの光沢を測定した。表面光沢の優れているものを優、ある程度表面光沢のあるものを並、表面に曇りが見られるものを劣とした。

【0038】 [エンボス割れ] 初期剥離力の試験により得られた各サンプルの凹凸を、実体顕微鏡により観察した。サンプルにおいてエンボス部の樹脂の割れの見られなかったものを優、エンボス割れの発生したものを劣と判定した。

【0039】

【表1】

	型保持性 (%)	剥離力 (g/15mm) 初期/2次/繰り返し	層強度	光沢	エンボス 割れ
実施例	1	99	25/26/27	優	優
	2	98	25/28/30	優	優
	3	99	27/28/29	優	優
	4	98	26/27/29	優	優
比較例	1	77	30/95/104	優	優
	2	78	25/83/98	優	優
	3	95	25/28/31	並	優

【0040】評価・実施例において作成した離型材は、アクリロイル基を含有するシリコーン樹脂層の働きにより、離型材として繰り返し使用の場合に剥離力がほとんど変化せず、且つアクリロイル基の重合によりシリコーン樹脂層が脱落することがなく、型付け時に良好な繰り返し型付け性が得られる。シリコーン樹脂中にアクリロイル基を含有するため、表面が平滑で、光沢感のある転写面を与える。型付け用離型材を製造する工程で、アクリロイル基を含有するシリコーン樹脂は、エンボスロールに付着してもシリコーン樹脂の高い延展性、剥離

性から自浄作用があり、エンボスロールの凹凸を埋めることができなく、均一な深さの柄を型押しすることができ、型保持性、製造安定性が良好である。

【0041】

【発明の効果】本発明の評価からも明かなように、本発明による方法により、製造時の型付け性、製造安定性が良好で、離型材としての使用時、高温使用における型保存性、繰り返し性にすぐれた離型材を供給することができ、実用価値が大である。

フロントページの続き

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 32 B 27/00		L 7717-4 F		
// C 08 F 299/08	MR Y	7442-4 J		

* NOTICES *

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The release agent for mold attachment characterized by preparing the silicone resin layer which contains an acryloyl radical in the form where concavo-convex embossing was performed to the support surface, and the concavo-convex front face of this base material was met in the release agent for mold attachment.

[Claim 2] The manufacture approach of the release agent for mold attachment characterized by becoming the process which applies the silicone resin which contains an acryloyl radical in a base material in the manufacture approach of the release agent for mold attachment, and the process which carries out embossing to the base material which applied the silicone resin containing an acryloyl radical from the process which hardens ultraviolet rays, an electron ray, or its both by irradiating about the silicone resin layer containing an acryloyl radical.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the release agent for mold attachment manufacture especially also in it about the release agent which used papers, such as cast paper, art paper, coat paper and fine coated paper, and paper of fine quality, or a polyester resin film as the base material.

[0002]

[Description of the Prior Art] The mold release layer which consists of a polypropylene resin, silicone system resin, and alkyd system resin is prepared on base materials, such as paper of fine quality and coated paper, and the release agent for mold attachment is used as a release agent which casts an urethane paste, a vinyl chloride sol, etc. in production processes, such as synthetic leather, a carbon fiber prepreg, flooring, and a marking film.

[0003] Although the role of the release agent used for synthetic leather manufacture is mold release of the resin coat held and dried until resin solutions, such as an urethane paste, dried, since the shape of surface type of a release agent is imprinted, in casting, it serves also as the duty of mold attachment. Since the barrier nature which does not infiltrate a resin solution into a base material, the mold-release characteristic from which after desiccation can remove a resin coat easily, the thermal resistance at the time of desiccation, and a release agent are repeatedly used as a property required for a release agent in many cases, they are flexibility for moderate tensile strength, tear reinforcement, curl balance, and a support surface not to break, scratch-proof nature, etc.

[0004] When manufacturing imprint objects, such as synthetic leather which has flat front-face nature (an enamel, mat, etc.) Although what is necessary is to use coated paper and cast paper for a base material, and just to process a it top with detachability resin, when manufacturing an imprint object with mold attachment It is the purpose which defends the type of crack of the base material according to the repeatability of a minute part, or sharp irregularity especially, and, usually the lamination layer which uses as a principal component the polypropylene resin with which itself mainly has a certain amount of detachability is prepared in a support surface. For example, when the resin which constitutes synthetic leather is an urethane paste, since the drying temperature is usually lower than the melting point of polypropylene, the lamination of polypropylene is used abundantly.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In creating the release agent of such mold attachment As described by JP,64-10626,B a polyolefin resin lamination base material The problem that it cannot use when passing softening temperature, and the problem that the mold collapses when repeating and using a polyolefin resin lamination release agent, Since the adhesive lowness of the polyolefin resin layer desorption for which it comes from the adhesive lowness to the paper of polyolefin resin etc., or this polyolefin resin was covered, there was a problem of the heat-resistant fall by mixing low density polyethylene etc., aggravation of mold holdout, etc.

[0006] Other resin, for example, a thermosetting alkyd resin, a denaturation alkyd resin, poly FOSUFAZEN resin, etc. were what has the trouble that embossing cannot be carried out, and the trouble that surface gloss is missing and a coat layer falls out in use of abundance when an organic silicon compound is used for a coat layer.

[0007] Even if a surface layer does not fall out even if it will use it repeatedly, if the ionizing-radiation hardening film is used for a coat layer according to JP,64-10626,B, or surface gloss does not fall and it casts a chlorination vinyl sheet, the fact that the exfoliation force is low enough is reported. However, the big difference was in the 1st mold-release characteristic (exfoliation force) and the 2nd mold-release characteristic, the exfoliation force fluctuation at the time of being repeat use was large on the common ionizing-radiation hardening film, and there was a problem that it could not use in it on parenchyma twice or more. Namely, the compound which has the ethylene nature unsaturated bond which forms the ionizing-radiation hardening film, For example, methyl acrylate, ethyl acrylate, butyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, 2-hydroxyethyl acrylate, Methyl methacrylate, ethyl

methacrylate, 2-ethylhexyl methacrylate, Acrylamide, methacrylamide, methylol acrylamide, methylol methacrylamide, Monofunctional monomers, such as butoxy methylacrylamide and butoxy methyl methacrylamide, Ethylene glycol diacrylate, propylene glycol diacrylate, Neopentyl glycol acrylate, 1, 6-hexanediol diacrylate, 3 organic-functions monomers, such as 2 organic-functions monomers, such as triethylene glycol diacrylate, and trimethylolpropane triacrylate, Urethane acrylate, urethane acrylate epoxy acrylate, Epoxy methacrylate, polyether acrylate, polyether methacrylate, Polyester acrylate, polyester methacrylate, ethylene acrylamide, Although the effect of oxygen which adsorbed the mixture of **** oligomer and prepolymers, such as N and N-(oxy-dimethylene) bis-methacrylamide unsaturated polyester, or these resin etc. on the resin front face electron beam irradiation or when it carried out UV irradiation and hardened is seemed An imperfect hardening layer remains in a pole front face thinly. In itself, since a liquid or binder capacity is weak, a chlorination vinyl sheet is formed on it, and this imperfect hardening layer exfoliates easily from the layer which carried out full hardening, when it exfoliates. For this reason, although it seemed that the 1st exfoliation force became very small, and did not have the fall of surface gloss, either, and there were also no omission of resin, since there was no imperfect hardening layer at the time of the 2nd use, it was that to which exfoliation with a chlorination vinyl sheet becomes extremely heavy. This inclination is also the same as when an urethane paste is used.

[0008] Furthermore, the problem in the case of using such an ionizing-radiation hardening layer is in the point that stable productivity is missing in the manufacture process. namely, the resin which forms an ionizing-radiation hardening layer -- a liquid -- be -- a solid-state -- be -- embossing cannot be carried out if it is not in the condition which can carry out [a form status change]-izing by heating or pressurization at the time of embossing. For this reason, in ordinary temperature, the resin which does not adhere to an embossing roll also adheres to an embossing roll with a minute amount at the time of embossing. Resin which forms the common ionizing-radiation hardening film heat-hardens gradually, and, especially in heat embossing, forms the hardening film gradually on the concavo-convex front face of an embossing roll. There was a fatal problem that it will be faded by the shank of the synthetic leather with which the irregularity of the release agent with which embossing of this was carried out manufactures as a result the release agent manufactured from the embossing roll which meant becoming shallow with steps and became shallow as the release agent was manufactured.

[0009]

[Means for Solving the Problem] this invention persons came to find out the following invention, as a result of studying wholeheartedly a means to solve the above troubles. Namely, as for the release agent for mold attachment of this invention, concavo-convex embossing is performed to a support surface. And are the release agent for mold attachment characterized by preparing the silicone resin layer which contains an acryloyl radical in the form where the concavo-convex front face of this base material was met, and it sets to the manufacture approach. The process which applies the silicone resin containing an acryloyl radical to a base material, The release agent for mold attachment is manufactured the process which carries out embossing to the base material which applied the silicone resin containing an acryloyl radical, and by hardening the silicone resin layer containing an acryloyl radical by irradiating ultraviolet rays, an electron ray, or its both.

[0010] Hereafter, this invention is explained to a detail. The silicone resin used for this invention is the resin with which that it is silicone resin containing an acryloyl radical introduced the acryloyl radical into the end or side chain of a molecule principal chain of common silicone resin (mainly poly dimethylsiloxane or the poly dialkyl siloxane) by the indispensable condition, or its derivative. At a trade name, it is FM0711, FM0721, FM0725, and PS583 (above). Chisso Corp. KNS-50002, KNS-5100, KNS-5300, KP-600, X-62-7052, X-62-7100, X-62-7112, X-62-7140, X-62-7144, X-62-7153, X-62-7157, X-62-7158, KNS-5200, KNS-5300, X-62-7166, X-62-7168, X-62-7177, X-62-7180, X-62-7181, X-62-7192, X-62-7200, X-62-7203, X-62-7205, X-62-7931, KM-875, X-62-7296 A/B, X-62-7305 A/B, X-62-7028 A/B, X-62-5039 A/B, X-62-5040 A/B (above) Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., RC149, RC300, RC450, RC802, RC710, RC715, RC720, RC730 (above, Goldschmidt), EBECRYL350, EBECRYL1360 (above, Die Cel UCB), etc. are mentioned.

[0011] As a photoinitiator used when [of this invention] using especially an ultraviolet curing method, there are JI and the acetophenones like a TORIKURORO acetophenone, a benzophenone, a Michler's ketone, benzyl, a benzoin, benzoin alkyl ether, benzyl dimethyl ketal, tetramethylthiuram monosulfide, thioxan tons, an azo compound, etc., and it is chosen from viewpoints, such as a type of the polymerization reaction of radiation-curing nature resin, stability, and fitness with a black light. The amount of the photoinitiator used is usually 0.1 - 5% of range to radiation-curing nature resin. Moreover, a storage stabilizer like hydroquinone may be used together by the photoinitiator.

[0012] Although the coverage of the silicone resin layer containing an acryloyl radical is not limited, it is within the

limits of 0.5 - 50 g/m² preferably. When coverage is smaller than this range, even if [than this range] more [it cannot finish covering irregularity of embossing, and exfoliation may become heavy and], the effectiveness of about [not contributing to improvement in detachability], electron beam irradiation, or UV irradiation may fall. [0013] As an approach of applying the silicone resin layer containing the acryloyl radical of this invention A gravure roll and a transfer roll coater, a bar coating machine, A roll coater, an air knife coating machine, U comma coating machine, an AKKU coating machine, A smoothing coating machine, a micro gravure coating machine, an air knife coating machine, A reverse roll coater, 4 or 5 roll coaters, a blade coating machine, What kind of coating machines, such as a dip coater, a bar coating machine, a rod coating machine, a kiss coating machine, a gate roll coater, a squeeze coating machine, a fall curtain coating machine, a slide coating machine, and a die coating machine, may be used.

[0014] The silicone resin layer containing the acryloyl radical of this invention can be hardened by electron beam irradiation or UV irradiation. Although a reaction catalyst is added and a silicone resin layer can also be hardened by the heating polymerization, it is difficult to have to be cautious of the heat flow of a silicone resin layer at the time of heating, and to obtain sharp and detailed irregularity. About 100-300kV is suitable for the acceleration voltage which a scanning method, a broad beam method, a car TEMBI-MU method, an ion plasma method, etc. are adopted, and irradiates an electron ray as an exposure method of an electron ray. Although the same processing as electron beam irradiation can be performed even if it uses a gamma ray, generally, a dosage consistency is low and is not desirable as the manufacture approach. Moreover, when using UV irradiation, a sensitizer can be blended and used a photoinitiator and if needed. As the light source in the case of using ultraviolet rays, a low pressure mercury lamp, a medium-voltage mercury-vapor lamp, a high pressure mercury vapor lamp, a xenon lamp, a tungsten lamp, etc. are used suitably, for example.

[0015] In addition, since hardening of being accompanied by the danger of ozone generating and the silicone resin layer containing an acryloyl radical may be checked on the occasion of electron beam irradiation when an oxygen density is high, the permutation by inert gas, such as nitrogen, helium, and a carbon dioxide, is performed, and it is 600 ppm about an oxygen density. It is 400 ppm preferably hereafter. Irradiating in the ambient atmosphere controlled below is desirable.

[0016] In this invention, it is the effect of the silicone resin layer containing the acryloyl radical contained in stratum disjunctum that detachability is held at the time of elevated-temperature repeat use of the release agent for mold attachment. Especially the silicone resin containing an acryloyl radical can be used without including a solvent, and when it hardens by UV irradiation or electron beam irradiation, while the front face has been smooth, it is hardened small [curing shrinkage] therefore compared with common heat-curing silicone resin, the silicone resin of a solvent removal mold, and the silicone resin of an emulsion mold. For this reason, it not only has high gloss, but the silicone resin layer front face obtained is smooth, and the height of this gloss appears in imprint sides, such as synthetic leather. Furthermore, probably in order not to take the condition that the silicone chain had been extended in order to perform spreading and hardening, without including a solvent, or probably because an acryloyl radical constructs a bridge in three dimension, it does not understand, but when it is used repeatedly, the exfoliation force hardly changes. Moreover, although it is thought that the three-dimension-polymerization of an acryloyl radical contributes greatly, even if it uses and uses a solvent for the creation time of synthetic leather etc. repeatedly at an elevated temperature, a fluidity, a softening degree, and solubility are small, namely, the mold which carried out embossing does not collapse. Furthermore, although it is thought that it is because chemical association can probably be performed between a support surface and a silicone resin layer at the time of UV irradiation or electron beam irradiation, even if it repeats and uses the obtained release agent, a silicone resin layer does not fall out. For this reason, as a release agent, it can be used until a base material deteriorates.

[0017] Moreover, although the silicone resin containing an acryloyl radical may adhere to an embossing roll at the time of manufacture of the release agent for mold attachment, i.e., embossing, it has a self-purification from the high spread nature of the silicone resin containing the acryloyl radical before hardening, and detachability, moves to a base material side one after another, and does not bury the irregularity of an embossing roll. For this reason, the irregularity of embossing does not change at the time of embossing, die pressing of the shank of the uniform depth can be carried out, it can be carried out, and a shank does not fade.

[0018] In this invention, in order to improve the silicone resin layer, the adhesive property of a base material, and wettability containing an acryloyl radical, surface preparation, such as corona treatment, may be performed to a support surface, or surface preparation, such as a subcoat, may be performed. Moreover, back coat layers, such as curl prevention, electrification prevention, or stratum disjunctum, can be prepared in the rear face of the release agent of this invention, and it can contain in a back coat layer, combining suitably an antistatic agent, a hydrophilic

binder, a latex, a hardening agent, a pigment, a surfactant, a binder, etc.

[0019] About mold attachment processing (embossing), no matter what approaches [, such as general matched steel embossing, steel/steel embossing, a paper / steel embossing, rubber / steel embossing, the Taira version steel embossing, high-pressure embossing, and heat embossing / mold attachment] it may use, it does not interfere.

[0020] As a base material used for this invention, although the lamination article of coated papers and synthetic-resin films, such as a mold glazed paper besides regular paper stencil paper, glassine, paper of fine quality, art paper, coat paper, and cast paper, a synthetic paper, and a metallic foil and paper etc. is used, the natural pulp paper which uses the wood pulp of softwood pulp, hardwood pulp, and needle-leaf tree broad-leaved tree mixing pulp as a principal component is used advantageously. Although there is especially no limit about the thickness of stencil paper, a smooth thing is desirable and the basis weight has desirable 30 - 300 g/m².

[0021] The stencil paper which uses as a principal component the natural pulp used advantageously can be made to contain various high molecular compounds and an additive in the approach of this invention. for example, starch and the derivative of starch (cation-ized starch and phosphoric ester-ized starch --) Polyacrylamides, such as an oxidized starch, polyvinyl alcohol, a polyvinyl alcohol derivative (perfect saponification) Partial saponification, carboxy denaturation, cation denaturation, other various denaturation polyvinyl alcohol, Desiccation paper reinforcing agents, such as gelatin (alkali treatment, acid treatment, various derivatized gelatin), Naturally-occurring-polymers polysaccharide, such as star gum and an alginic-acid derivative, a higher-fatty-acid metal salt, A rosin derivative, a dialkyl ketone, the alkenyl, or an alkyl succinic-acid anhydride, Sizing compounds, such as an epoxidation higher-fatty-acid amide, an organic fluoro compound, and a dialkyl ketene dimer emulsification object, A polyamide polyamine epichlorohydrin resin, melamine resin, a urea-resin, Humid paper reinforcing agents, such as epoxidation polyamide resin, a stabilizer, a pigment, a color, an antioxidant, a fluorescent brightener, various latexes, and an inorganic electrolyte (a sodium chloride --) A sodium sulfate, sodium phosphate, a calcium chloride, a lithium chloride, You can make it contain combining suitably additives, such as loading materials, such as fixing agents, such as pH regulator, a sulfuric-acid band, and chlorination aluminum, and calcium carbonates, such as a magnesium chloride, magnesium sulfate, and barium chloride, a kaolin, talc, and clay, and an organic electric conduction agent. You may make it distribute in a pulp slurry in a paper-making phase, and may make it add in the Tab size after paper making, and these inclusions may apply a solution by various coating machines.

[0022]

[Function] In the release agent for mold attachment of this invention, good detachability and mold attachment nature are held at the time of mold attachment in elevated-temperature repeat use, without the exfoliation force's hardly changing in repeat use, and a silicone resin layer falling out, in order that the acryloyl radical contained in a silicone resin layer at the time of use of the release agent for mold attachment may construct a bridge in three dimension. Especially the silicone resin containing an acryloyl radical is small, curing shrinkage hardens it, while the front face has been smooth, and it gives an imprint side with a feeling of gloss. In the production process of the release agent for mold attachment, even if it adheres to an embossing roll, a self-purification occurs from the high spread nature of silicone resin, and detachability, the silicone resin containing an acryloyl radical does not bury the irregularity of an embossing roll, can carry out die pressing of the shank of the uniform depth, and can carry out it, its mold holdout is high, and its manufacture stability is good.

[0023]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention in detail, the contents of this invention are not restricted to an example.

[0024] As a base material for example 1 release agents, the stencil paper (the Mitsubishi Paper Mills make, process paper stencil paper) in which the basis weight of 100g/m² carried out the clay court was used. On this base material, the silicone resin (the Shin-Etsu Chemical make, trade name X-62-7200) containing an acryloyl radical was applied by 4 g/m² by the multi-roll coater. Subsequently, ** which applied this silicone resin The silicone resin which performs 80-degree C heat embossing to **** with metal / paper embossing roll, performs electron beam irradiation (an electron curtain, ESI company make) so that an absorbed dose may serve as 3Mrad(s) with the acceleration voltage of 200kv in nitrogen-gas-atmosphere mind (200 ppm of oxygen densities), and contains an acryloyl radical was stiffened, and the release agent for mold attachment was obtained.

[0025] As a base material for example 2 exfoliation material, the PET film (the thickness of 80 micrometers, product made from the diamond foil) which performed corona treatment was used. It is at 4 g/m² in a multi-roll coater about the silicone resin (made in Goldschmidt, a trade name RC 720) containing an acryloyl radical. It applied. Subsequently, 130-degree C heat embossing was performed to the base material which applied this silicone resin with metal / paper embossing roll, and in nitrogen-gas-atmosphere mind (200 ppm of oxygen densities), with

the acceleration voltage of 200kv, the silicone resin which performs electron beam irradiation (an electron curtain, ESI company make), and contains an acryloyl radical was stiffened so that an absorbed dose might serve as 3Mrad (s), and the release agent for mold attachment was obtained.

[0026] As a base material for example 3 release agents, the same process paper stencil paper as an example 1 was used. It is silicone resin (the Shin-Etsu Chemical make, trade name KNS5300) containing the acryloyl radical which mixed the photoinitiator (it is 2% of the weight of the Ciba-Geigy IRUGA cure 905 to resin) 8 g/m2 It applied, 80-degree C heat embossing was performed with metal / paper embossing roll, it hardened using high-pressure mercury UV irradiation lamp 2 LGT of 120 w/cm, and the release agent for mold attachment was obtained.

[0027] As a base material for example 4 release agents, the same process paper stencil paper as an example 1 was used. the silicone resin (the Shin-Etsu Chemical make --) containing the acryloyl radical which mixed the photoinitiator (it is 2% of the weight of the Ciba-Geigy IRUGA cure 905 to resin) A trade name KNS5300 is applied by 8 g/m2, 80-degree C heat embossing is performed with metal / paper embossing roll, and partial hardening is carried out using high-pressure mercury UV irradiation lamp 1 LGT of 120 w/cm. Next, with the acceleration voltage of 200kv(s) The silicone resin which performs electron beam irradiation (an electron curtain, ESI company make), and contains an acryloyl radical was stiffened so that an absorbed dose might serve as 3Mrad (s), and the release agent for mold attachment was obtained.

[0028] The paper in which the same basis-weight 100 g/m2 as an example 1 carried out the clay court as base material paper for example of comparison 1 release agents was used. The resin constituent shown below was applied by the coverage of 15 g/m2 by the roll coater.

The [resin constituent] epoxy acrylate (Showa High Polymer make, RIPOKISHI UR-90) 100 weight section, the trimethylolpropane triacrylate 10 weight section, the benzoyl methyl ether 3 weight section, the methyl-ethyl-ketone 250 weight section. Evaporated the methyl ethyl ketone after spreading, the embossing roll warmed at 60 degrees C performed embossing, it was made to harden with a 4kW black light, and the release agent for mold attachment was obtained.

[0029] After the thing excluding benzoyl methyl ether from the resin constituent of example of comparison 2 example 1 evaporated spreading and a methyl ethyl ketone similarly, performed embossing similarly, and irradiate the electron ray of 5Mrad(s) with electron-beam-irradiation equipment (an electron curtain, ESI company make), it was made to harden, and the release agent for mold attachment was obtained.

[0030] As base material paper for example of comparison 3 release agents, the same stencil paper as an example 1 was used. As silicone resin, the addition reaction mold silicone resin (the Toshiba Silicone make, trade name XS 56-707) which does not contain an acryloyl radical was applied by solid content 4 g/m2 by the multi-roll coater. After removing a solvent, 80-degree C heat embossing was performed, silicone resin was hardened with the 150-degree C heat drying furnace, and the release agent for mold attachment was obtained.

[0031] The trial shown below about the release agent obtained above in examples 1-4 and the examples 1-3 of a comparison was performed. The result is shown in Table 1.

[0032] In the manufacture conditions of [mold holdout and manufacture stability] each example and the example of a comparison, the 500m manufacture trial was performed and the release agent for mold attachment at the time of the early stages of manufacture (a sample 1 is called) and manufacture termination (a sample 2 is called) was used as a sample. About each sample, 2cm around for the same pedicel was analyzed with the three-dimension granularity measuring instrument on condition that the 500 directions sampling of X, and the direction of Y 500 line sampling, and the longitudinal-plane-of-symmetry average of roughness height SRa, ten-point average-of-roughness-height SRz, maximum height SRma, and the maximum trough height SRv were found. It asked for the ratio (%) to the parameter of the three-dimension surface roughness of the sample 2 to a sample 1. As mold holdout, it expressed with the average of the ratio of these four parameters. Mold holdout and manufacture stability are so good that this numeric value is high.

[0033] The mixture of the polyvinyl chloride (paste resin) 100 weight section, the dioctyl phthalate 60 weight section, the foaming agent (azodicarbonamide) 3 weight section, the antioxidant (common chemical company make, KF-80A-8) 3 weight section, and the calcium-carbonate 10 weight section was applied to [initial exfoliation force] each sample by the thickness of 20g/m2 as the following resin constituent. After spreading and 210 degrees C Heat hardening was carried out for 2 minutes at temperature. The exfoliation force was expressed with the peel strength of the foaming Pori chlorination vinyl sheet of the test piece of 15mm width of face, and the release agent for mold attachment.

[0034] Again, similarly, it applied and stoving of the same resin constituent was carried out to each sample used for the initial exfoliation force of the [secondary exfoliation force]. Peel strength was measured similarly.

[0035] To each sample used for the initial exfoliation force of the [repeat exfoliation force], the actuation which creates the same Pori chlorination vinyl sheet was repeated 5 times, and the 5th peel strength was measured to it.

[0036] Each sample which finished the trial of the initial [layer on the strength] exfoliation force was compared with each sample which finished the trial of the repeat exfoliation force, extent of omission of a surface layer was judged visually, and it expressed as layer reinforcement. Exfoliation of the average and the nonpermissible range was judged [the thing without exfoliation] for exfoliation of A and the permissible range to be **.

[0037] The gloss of the Pori chlorination vinyl sheet obtained by the trial of the initial exfoliation force of [gloss] was measured. What cloudiness is easily seen in what is excellent in surface gloss, and is regarded as on the average and a front face in what has surface gloss to some extent was made into **.

[0038] The irregularity of each sample obtained by the trial of the initial exfoliation force of a [embossing crack] was observed with the stereoscopic microscope. That in which A and an embossing crack generated what the crack of the resin of the embossing section was not regarded as in the sample was judged by **.

[0039]

[Table 1]

	型保持性 (%)	剥離力 (g/15mm) 初期／2次／繰り返し	層強度	光沢	エボクス割れ
実施例 1	99	25/26/27	優	優	優
2	98	25/28/30	優	優	優
3	99	27/28/29	優	優	優
4	98	26/27/29	優	優	優
比較例 1	77	30/95/104	優	優	優
2	78	25/83/98	優	優	優
3	95	25/28/31	並	並	優

[0040] Evaluation .. In use, the exfoliation force hardly changes repeatedly as a release agent, and a silicone resin layer does not fall out by the polymerization of an acryloyl radical, and good reiterative type attachment nature is obtained by work of the silicone resin layer in which the release agent created in the example contains an acryloyl radical at the time of mold attachment. Since an acryloyl radical is contained in silicone resin, a front face is smooth and an imprint side with a feeling of gloss is given. It is the process which manufactures the release agent for mold attachment, and even if it adheres to an embossing roll, a self-purification occurs from the high spread nature of silicone resin, and detachability, the silicone resin containing an acryloyl radical does not bury the irregularity of an embossing roll, can carry out die pressing of the shank of the uniform depth, and can carry out it, and mold holdout and its manufacture stability are good.

[0041]

[Effect of the Invention] Also from evaluation of this invention, the mold attachment nature at the time of manufacture and manufacture stability are good, and can supply the release agent excellent in the mold shelf life in elevated-temperature use, and repeatability by the approach by this invention, like [it is ***** and], at the time of the use as a release agent, and practical use value is size.

[Translation done.]